

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 PCT01B04	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/04428	国際出願日 (日.月.年) 28.05.01	優先日 (日.月.年) 07.06.00
出願人(氏名又は名称) マルヤス工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

1001

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> F16L11/04, B32B1/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F16L11/04, B32B1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	J P 2001-208249 A (東海ゴム株式会社) 3. 8 月. 2001 (03. 08. 01), 第2頁左欄, 第26-29行 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 7-507739 A (アイティーティー・インダストリー ズ・インコーポレーテッド) 31. 8月. 1995 (31. 08. 95), 第8頁右下欄第22行-第9頁左上欄第14行 & US 5678611 A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 08. 01

国際調査報告の発送日

25.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

遠藤 秀明

3 N

9 4 3 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3361



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 12 月 13 日 (13.12.2001)

PCT

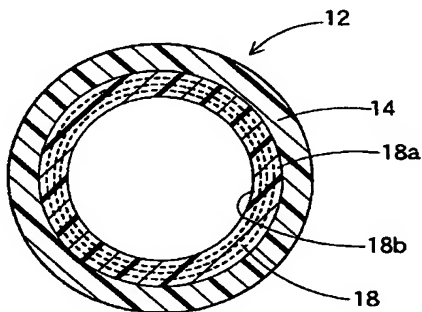
(10) 国際公開番号  
WO 01/94829 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: F16L 11/04, B32B 1/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04428
- (22) 国際出願日: 2001 年 5 月 28 日 (28.05.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-170917 2000 年 6 月 7 日 (07.06.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): マルヤス工業株式会社 (MARUYASU INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒466-0058 愛知県名古屋市昭和区白金二丁目 7 番 11 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 佳太 (SUZUKI, Keita) [JP/JP]; 〒466-0058 愛知県名古屋市昭和区白金二丁目 7 番 11 号 マルヤス工業株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 飯田 昭夫, 外 (IIDA, Akio et al.); 〒460-0008 愛知県名古屋市中区栄二丁目 11 番 18 号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[続葉有]

(54) Title: MULTILAYER RESIN TUBE

(54) 発明の名称: 多層樹脂チューブ



(57) Abstract: A tube having higher interlayer adhesion realized by the improved materials and structure of a resin tube without compromise in advantageous characteristics of conventional resin tubes. A multilayer resin tube comprising, provided in sequence from an outer layer side, a body layer (14) of thermoplastic resin, and a barrier layer (18) of thermoplastic resin for restricting fuel permeation, characterized in that the barrier layer (18) has a sloped structure comprising an adhesive component-rich outer layer and a barrier component-rich inner layer.

(57) 要約:

樹脂チューブの材料及び構成に着目し、従来の樹脂チューブの良好な特性を損なうことなく、さらに層間接着力の高いチューブを提供すること。

外層側から順に、熱可塑性樹脂からなる本体層 14 と、燃料透過を抑制する熱可塑性樹脂からなるバリア層 18 とを備え、

前記バリア層 18 が、外層側を接着成分リッチ、内層側をバリア成分リッチとした傾斜構成であることを特徴とする多層樹脂チューブ。



AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 多層樹脂チューブ

## 技術分野

本発明は、自動車の燃料チューブに関する。より詳しくは、自動車の環境規制に対応可能な燃料低透過多層樹脂チューブに関する。

5

## 背景技術

近年、自動車に対する環境規制は、益々厳しく制限される傾向にある。例えば、アメリカのカリフォルニア州の排出ガス規制では、自動車1  
車両に対する炭化水素放出量を24時間あたり0.5 g/test以内に抑  
10 えるよう規制値が設定された（LEV II規制）。日本においても、燃料  
放出量をより削減した低公害自動車が主流になりつつある。

そのため、自動車の燃料チューブの分野に関しても、燃料透過防止対策として従来までの単層チューブではなく、内側にバリア性（燃料透過を抑える性質）を有する樹脂層（内層）を備えた多層管チューブが種々  
15 提案されている。

多層管チューブは、収縮性、強度等に優れ外部からの応力に耐え得るものであること、燃料の透過を抑制可能であること、燃料との反応性が低く、化学的に安定であること等の条件を満足することが必要であり、種々の材料・構成からなるものが考えられている。

20 中でも、内層にフッ素樹脂等、燃料の透過量を抑制可能な樹脂を使用し、外層に単層用樹脂として使用実績の多いナイロン12等のポリアミドを使用しているチューブは、上記条件をほぼ満足するものである。

多層樹脂チューブは各樹脂を加熱溶融した後、ダイを通して押出成形

することにより、各層を熱融着して形成される。そして、前記フッ素樹脂とポリアミドは接着性に劣るため、接着を目的とした中間層を備えた構成とされている（特表平10-503263号、特表平10-512653号、USP5884671、USP5884672等参照）。

- 5 異種材料を強引に貼り合わせた材料は、熱、機械的な力などが加わると、接合面に無理な力がかかり破壊しやすい。特にフッ素樹脂は接着性が小さいという欠点を有しており、前記接着をいかに行なうかが、チューブの品質・寿命等に大きく影響する。

- そして、前記樹脂チューブの接着は、従来接着層（中間層）を形成することにより行なわれ、接着層に隣接する樹脂との極性や熱膨張率等を考慮して、適宜接着層の材料を選択していた。
- 10

本発明では、樹脂チューブの材料及び構成に着目し、従来の樹脂チューブの良好な特性（強度、バリア性等）を損なうことなく、さらに層間接着力の高いチューブを提供することを目的とする。

15

#### 発明の開示

本発明者は上記課題を解決すべく、鋭意研究に努力する過程で、下記構成の樹脂チューブを得た。

- 自動車用の燃料チューブとして使用する多層樹脂チューブであって、
- 20 外層側から順に、熱可塑性樹脂からなる本体層と、燃料透過を抑制する熱可塑性樹脂からなるバリア層とを備え、

バリア層が、外層側を接着成分リッチ、内側をバリア成分リッチとした傾斜構成であることを特徴とする。

- ここで、バリア層の傾斜構成が複層で構成され、最外層がバリア成分
- 25 を0.1～30wt%、望ましくは1～10wt%含有させたものであり、かつ最内層が接着成分を0.1～30wt%、望ましくは0.5～3wt



%含有させたものとするのが樹脂チューブの品質を良好に保つことができ望ましい。

そして、本体層はポリアミド樹脂からなることが、機械的特性を初め各種特性に優れた樹脂チューブを提供することができ望ましい。

- 5    また、バリア成分がフッ素樹脂、特にE T F Eを主成分とするものであり、前記接着成分が変性フッ素樹脂、特に変性E T F Eを主成分とするものであることが、機械的強度、熔融加工性等に優れているため望ましい。

- そして、バリア成分に、カーボンブラック等の導電性充填剤を配合する  
10    ことが、静電荷の散逸を行なうことができ望ましい。

前記多層樹脂チューブは、バリア層を二層とし、本体層と合わせて三層構造のチューブとすると、生産性が容易となる。

#### 図面の簡単な説明

- 15    図1は、本発明の多層樹脂チューブの構成を示す断面図である。

図2は、本発明の樹脂チューブを三層とした際の構成を示す断面図である。

図3は、本発明の樹脂チューブの成形法を示す概略図である。

#### 20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態について詳細に説明を行なう。

本発明の多層樹脂チューブは、自動車用の燃料チューブであって、燃料の透過量を抑えるために使用されるものである。

- 主として炭化水素の透過量を抑えるために使用することを目的とした  
25    ものであり、燃料としては、ガソリン、ディーゼル、L P G、C N G等にアルコール等が少量含有された汎用燃料に対して適用可能である。

図 1 に本発明の多層樹脂チューブ 12 を示す。本発明の多層樹脂チューブ 12 は、外層側から順に、熱可塑性樹脂からなる本体層 14 と、燃料透過を抑制する熱可塑性樹脂からなるバリア層 18 とを備えることを基本的特徴とする。

- 5 各層は熱可塑性樹脂により形成される。熱可塑性樹脂は、後述の押出成形を容易に行なうことができる。

そして、前記バリア層 18 が、外層側を接着成分リッチ、内層側をバリア成分リッチとした傾斜構成であることを特徴とする。傾斜構成とすることで、バリア層 18 内の各層間の接着性の向上が期待できる。

- 10 傾斜構成とは、組成が厚み方向に連続して変化する構成をいう。上記構成をとることにより、材料組成に勾配を持たせ、各種特性もなだらかに変化させるようにすることができる。

- 従来の樹脂チューブにおいては、別途、独立した接着層を設け、接着層に使用する材料に着目して接着性改善を図っていたが、本発明は、  
15 接着成分と、バリア成分とをともに含有するバリア層を設け、バリア層自体の構成に着目して接着性を改善するという視点に立ったものであり、従来には無い新規な発想に基づくものである。

- 前記バリア層 18 は傾斜構成が複層で構成され、最外層 18 a がバリア成分を 0.1～30 wt%、望ましくは 0.5～20 wt%、さらに望ま  
20 しくは 1～10 wt% 含有したものであり、

最内層 18 b が、接着成分を 0.1～30 wt%、0.3～15 wt%、さらに望ましくは 0.5～3 wt% 含有させたものであることが望ましい。

- すなわち、接着成分とバリア成分の含有量の異なる層を、組成が連続  
25 変化（階段状に）するよう、順に並べてバリア層 18 を形成する。

そのため、異種材料間の極性の差や、膨張率の差等を小さくすること

ができ、強引な層間接着を避けることができる。よって層間の境目における接着性の問題を解決することができる。

なお、図1は、バリア層18を四層構成とした、本体層と合わせて五層の樹脂チューブを示すものであるが、本発明には、バリア層18を二層以上とした、各種設計の樹脂チューブも含まれる。

最外バリア層18aに含有されるバリア成分が多すぎると、最外バリア層18aと、本体層間の接着性が低下する。逆に少なすぎると、傾斜構成の特性を発揮し難い。また、最内バリア層18bに含有される接着性成分が多すぎると、バリア性が低下する。逆に少なすぎると、傾斜構成の特性を発揮し難い。

そして、前記本体層14はポリアミドで形成することが望ましい。ポリアミドは使用実績があり、伸び、強度等、物理的にチューブとしての適合性に優れているためである。

ポリアミドの中でも、原則的に脂肪族ポリアミドを使用する。具体的には、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610等がある。これらは、単層樹脂チューブにおける汎用のポリアミドとして当業者に公知の材料であり、いずれも使用可能である。

特にナイロン11及び12は、耐衝撃性、摩擦及び耐摩耗性、低温特性、可塑性、柔軟性、耐候性、耐油性、耐薬品性、接着性、寸法安定性等に優れている。

また、上記ポリアミドは、可塑剤、難燃剤、安定剤、等の添加剤が適宜混入されたものも含む概念である。

そして、バリア成分がフッ素樹脂を主成分とするものであり、前記接着成分が変性フッ素樹脂を主成分とするものであることが望ましい。

フッ素樹脂は温度変化に対する安定性が高く、樹脂チューブ材料として好適である。さらに、化学的に不活性なため、燃料との反応による相

相互作用を起こしにくい。そして、燃料透過性はポリアミドと比較して格段に低いという特徴を有する。

バリア成分に用いるフッ素樹脂は、接着成分に用いる変性フッ素樹脂の変性前のフッ素樹脂と同じものを使用すると接着性が向上し易い。勿

5 論、互いに異なったフッ素樹脂を選択してもよい。

フッ素樹脂の具体例としては、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体 (E T F E)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T T E)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A)、  
10 ルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体 (F E P)、クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体 (E C T E E)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、ポリフッ化ビニル (P V F)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンービニリデンフロライド共重合体 (T H V) などがある。

15 特に E T F E は、機械的強度、耐薬品性等にも優れ、溶融加工成形も容易なことから望ましい。そのため、バリア成分が E T F E を主成分とするものであり、接着成分が変性 E T F E を主成分とするものであると、高品質の多層樹脂チューブを生産することができる。

接着層 1 6 に使用する変性フッ素樹脂は、本体層 1 4 とバリア層 1 8  
20 間の接着性の向上を目的としてフッ素樹脂を変性させたものである。変性は、本体層 1 4 を構成する樹脂との接着性を向上させつつ、バリア層内における層間接着性を低下させないよう、各条件を考慮して行なう。

変性フッ素樹脂としては、分子内官能基導入型フッ素樹脂、又は末端官能基導入型フッ素樹脂等が考えられる。

25 分子内官能基導入型フッ素樹脂とは、接着性官能基を有するモノマーをフッ素樹脂重合時に混合して重合することにより得られる樹脂である

。 接着性官能基とは、本体層 1 4 を形成するポリアミドに含まれる官能基との相互作用等により接着力を向上させることが可能な官能基である。

- 5 接着性官能基の具体例としては、水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、エポキシ基、アミド基、アミノ基、イミノ基、アルデヒド基、メチロール基、硫酸基（スルフィニル基、スルフェニル基、スルホニル基）、リン酸基（ホスフィニル基）、不飽和炭化水素基、カルボン酸無水物基、加水分解性シリル基等がある。
- 10 そして、上記接着性官能基を有するモノマーの具体例としては、ビニルアルコール、アクリルアミド、エチレンオキシド、アクリル酸、エチレンスルホン酸、エチレンイミン、ビニルピリジン等がある。

一方、末端官能基導入型フッ素樹脂とは、重合後の分子を切断反応により切断して、接着性官能基を導入することにより得られる樹脂である。

- 15 接着性官能基としては、上記分子内官能基導入型フッ素樹脂で例示したものと同様のものがある。

- 切断反応としては、フッ素樹脂に放射線、紫外線、定温プラズマ等の高エネルギー線を照射することにより行なう方法、加熱処理により行なう方法、遊離ラジカルを使用して行なう方法等が考えられるが、いずれも好適に使用することができる。
- 20

- そして、上記変性フッ素樹脂は分子量の大きさを変えることにより性質に違いが生じる。分子量が大きくなるにつれ、接着性が低下するが、伸び・強度は向上する傾向にある。逆に分子量が小さくなるにつれ、接着性は向上するが、伸び・強度ともに低下する傾向にある。
- 25

望ましい本体層 1 4 ・最外バリア層 1 8 a 間の接着強度は、層間剥離

強さ  $20\text{ N/cm}$  以上、望ましくは  $30\text{ N/cm}$  以上、バリア層の強度は、引張強さ  $20\text{ MPa}$  以上、望ましくは  $30\text{ MPa}$  以上、バリア層の伸びは、 $200\%$  以上、望ましくは  $300\%$  以上である。

- さらに、バリア成分には導電性充填剤 (conductive filler) を配合することにより、導電性を付与することが望ましい。導電性を付与することにより、チューブ内を燃料が通過する際にチューブと燃料との摩擦で発生する静電荷の蓄積を防止することができる。

導電性充填剤は E T F E とのコンパウンドにより均一に分散させることができる。

- 10 導電性充填剤が多過ぎると、バリア層 18・本体層 14 間の接着性が低下するため望ましくない。逆に少な過ぎると導電性が低く望ましくない。導電性の見地からはバリア層 18 の体積抵抗率 (SAE)  $10^8\ \Omega/\text{sq}$  以下、望ましくは、 $10^6\ \Omega/\text{sq}$  以下となるよう、そして接着性の見地からは、層間剥離を生じないような導電性充填剤の量を含む。
- 15 導電性充填剤の具体例としては、カーボンブラック、銀、ニッケル、パラジウム、銅、金、シリコン等がある。特にカーボンブラックは、汎用導電性充填剤の中でも安価であり、取扱が容易であるため望ましい。なお、カーボンブラックは、粉状、繊維状、球状等があるが、いずれも使用可能である。従来も、カーボンブラックをバリア層に含有させ、導電性を付与したチューブは提案されている。従来のチューブでは、カーボンブラックが含有された層のみ黒色となり、外見上も層の境目が目立つものであった。しかし、本発明ではバリア層が傾斜構成をとることにより、全体にカーボンブラックが含有され、全体がほぼ同色を呈することとなり、各層の境界が気になり難いという効果も奏する。
- 20
- 25 そして、上記樹脂チューブは図 2 に示す如く、バリア層 18 を二層とし、本体層とあわせて三層構造のチューブとすると、成形が簡易であり

望ましい。

バリア層 18 を二層の傾斜構成とすると、バリア層が三層以上のものと比較してなだらかな組成変化を起こしにくいと思われるが、生産性が容易であり、かつ、層の数が減ることにより高価な設備の節約につながるため、実用的である。バリア層を二層としても上記で述べた組成比、材料等の条件において、剥離が起こらないまでの十分な接着強度を保持可能である。

そして、上記各層の厚みは、使用する樹脂ホースに要求される特性により適宜設定することが必要である。

10 本体層は、外部から受ける機械的衝撃、振動等を吸収し得る厚みが必要である。そして、バリア層は、バリア性及び導電性を満足する厚みが必要である。

例えば汎用の厚み 1 mm の樹脂チューブの場合、三層構成の樹脂チューブで、本体層 0.8 mm、最外バリア層、最内バリア層各 0.1 mm とする  
15 と高品質の樹脂チューブを得ることができる。

その他、自動車用燃料チューブとして通常使用する各種厚みを有する樹脂チューブ（通常、全層厚み合計 0.25～2.0 mm）があり、バリア性の要求値によるものの、およそ、本体層：最外バリア層：最内バリア層＝9：0.5：0.5～7：1.5：1.5、望ましくは 8：1：  
20 1 前後とするとバリア性、強度等の条件が満足されたものとなる。

上記多層樹脂チューブ 12 は、押出工程を経ることにより成形される。通常は、各層を構成する樹脂を押出機内で加熱熔融後、ダイを使用し共押出して各層間を熱融着する。樹脂チューブとして、好適な長さに共押出するか、また、後から所定の長さに切断して、製品とすることもできる。図 3 に押出成形の概略工程図を示す。

押出機としては共押出が可能な汎用の多色押出装置を使用する。チュ

ープ成形に使用するダイは、多層チューブを成形可能なクロスヘッド型ダイ又はオフセット型ダイを使用できる。また、各層を構成する樹脂は、ダイ内で合流して熱融着されるが、合流は、一点合流型、逐次合流型いずれの方法を選択してもよい。

- 5 押出時のライン速度は、押出機からの樹脂の押出速度及び引張機により調整されるが、樹脂チューブの性質に影響を与える。ライン速度が速すぎると、本体層14・バリア層18間の接着強度が低下し、層間剥離が発生し易い。これは、ダイでの加熱時間が短くなり、本体層14・バリア層18間の反応時間が短くなるためであると思われる。
- 10 押出温度は、使用する樹脂のガラス転移点以上で、軟化点近くまでの温度とする。押出温度が低過ぎると、樹脂の均質加工が不十分となり、接着性にも劣る。逆に高すぎると、樹脂の劣化が起こり望ましくない。

以下、本発明の実施例を示す。実施例で成形した三層樹脂チューブには下記材料を使用した。

- 15 本体層：ナイロン12（可塑剤5%含有）  
最外バリア層：変性ETFE（97wt%）＋導電ETFE（3wt%）  
最内バリア層：変性ETFE（1wt%）＋導電ETFE（99wt%）  
変性ETFE：旭硝子（株）製、ETFE TD-2000  
導電ETFE：旭硝子（株）製、ETFE CB-4015L
- 20 なお、導電性はカーボンブラックにより付与されている。カーボンブラックの含有量はバリア成分中14wt%である。
- そして、各実施例とも三色同時押出機を使用し、押出成形ダイ温度260℃として押出成形を行なった。
- <実施例1>
- 25 本体層厚み0.8mm、最外バリア層厚み0.1mm、最内バリア層厚み0.1mmとし、押出速度4m/min、8m/minの二通りで押出成形を



行なった。

①接着強度測定

JIS K 6854を参考に180°剥離での層間剥離試験を試みた。

しかし、層自身を試験機にかけることができないほど、層間が強固に

5 接着されており、剥離は起こらなかった。

②燃料透過量測定

上記チューブの燃料透過量を測定した。測定にはS H E D (Sealed Housing for Evaporative Determination) 法を使用した。

その結果、炭化水素の透過量は4mg/m・day以下で、目標値を  
10 満足するものであった。単層ナイロンチューブの燃料透過量よりもかなり低く、環境規制に対応できるものであるといえる。

<実施例2>

本体層厚み0.8mm、最外バリア層厚み0.1mmとし、最内バリア層の厚み、及び押出速度を変化させてチューブ成形を行なった。

15 ③導電性測定

上記構成の三層チューブの最内バリア層における体積抵抗率を、SAE J 2260 (Society of Automotive Engineers) の測定法により、測定した。その結果、体積抵抗率の値は目標値 $1 \times 10^6 \Omega / sq$ 以下の条件を満たすものであった。

20

産業上の利用可能性

本発明は、バリア層を、外側が接着成分、内側がバリア成分からなる傾斜構成とすることにより、バリア層間の接着性を向上することができる。

25 そして、バリア層に使用するフッ素樹脂を変性することにより、バリア層・本体層間の接着性を向上することができる。

さらに、導電性充填剤をバリア成分に含有させた際、バリア層が傾斜構成をとることから、バリア層全体がほぼ同色を呈することとなり、各層の境界が気になり難いという効果も奏する。

## 請 求 の 範 囲

1. 自動車用の燃料チューブとして使用する多層樹脂チューブであって、
- 5 外層側から順に、熱可塑性樹脂からなる本体層と、燃料透過を抑制する熱可塑性樹脂からなるバリア層とを備え、  
前記バリア層が、外層側を接着成分リッチ、内層側をバリア成分リッチとした傾斜構成であることを特徴とする多層樹脂チューブ。
2. 前記バリア層の傾斜構成が複層で構成され、最外層がバリア成分
- 10 を0.1～30wt%含有させたものであり、  
最内層が接着成分を0.1～30wt%含有させたものであることを特徴とする請求項1記載の多層樹脂チューブ。
3. 前記バリア層の傾斜構成が複層で構成され、最外層がバリア層成分を1～10wt%含有させたものであり、
- 15 最内層が接着層成分を0.5～3wt%含有させたものであることを特徴とする請求項2記載の多層樹脂チューブ。
4. 前記本体層がポリアミドからなることを特徴とする請求項2記載の多層樹脂チューブ。
5. 前記バリア成分がフッ素樹脂を主成分とするものであり、前記接着成分が変性フッ素樹脂を主成分とするものであることを特徴とする請求項4記載の多層樹脂チューブ。
- 20 6. 前記バリア成分がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（以下「ETFE」とする。）を主成分とするものであり、前記接着成分が変性エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（以下「変性ETFE」とする。）を主成分とするものであることを特徴とする請求項5記載の多層樹脂チューブ。
- 25

7. 前記バリア成分が、導電性充填剤が配合されたエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（以下「導電性 E T F E」とする。）を主成分とするものであることを特徴とする請求項 6 記載の多層樹脂チューブ。
- 5 8. 前記導電性充填剤がカーボンブラックであることを特徴とする請求項 7 記載の多層樹脂チューブ。
9. 前記多層樹脂チューブが、前記バリア層を二層とし、本体層と合わせて三層構造であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、又は 8 記載の多層樹脂チューブ。

1/2

図 1

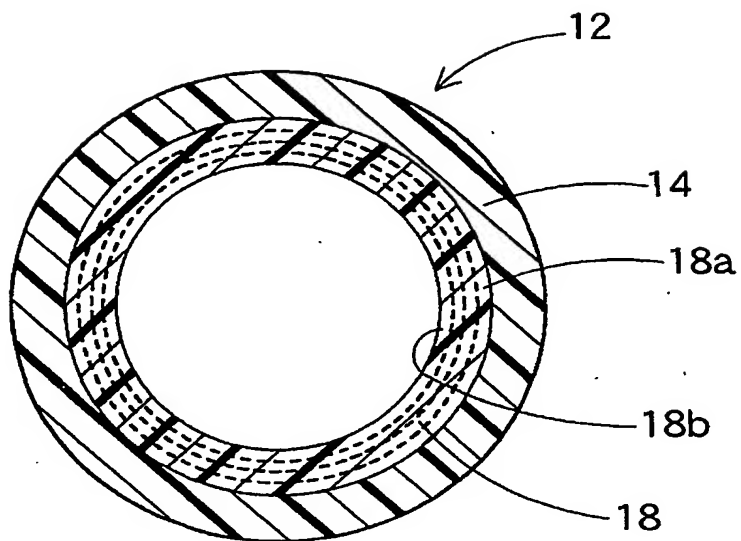
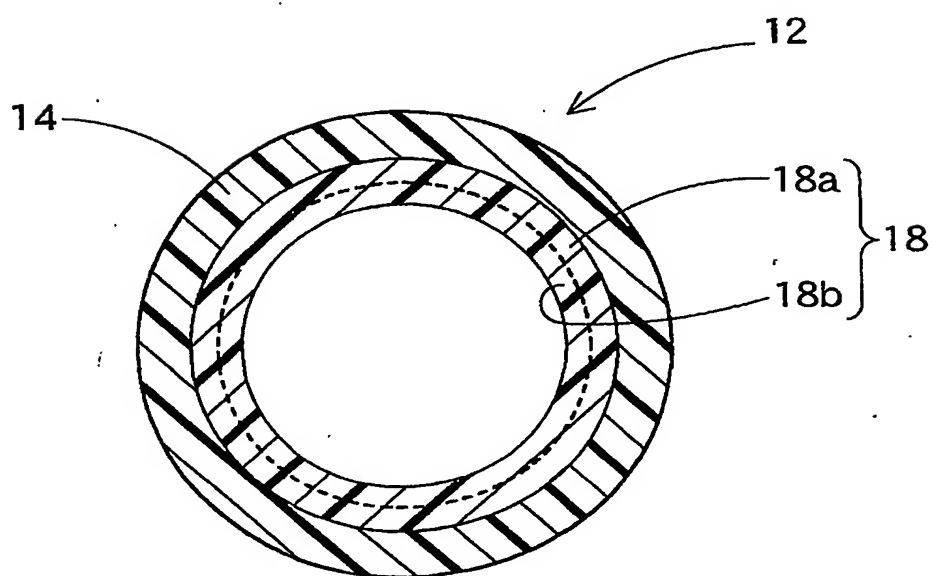


図 2





2/2

図 3

